

# Chimie – Chapitre 7 : Évolution spontanée d'un système chimique

## I – Transformation totale et transformation limitée

### 1 – Transformation totale

- Une transformation chimique est totale si le réactif limitant est entièrement consommé.
- Elle est symbolisée par une simple flèche  $\rightarrow$  dans l'équation de réaction.
- L'avancement final est égal à l'avancement maximal :  $x_f = x_{max}$ .

Exercice 1 : Étudions la réaction :  $Cu^{2+}(aq) + 2 HO^-(aq) \rightarrow Cu(OH)_2(s)$ .

- 1) A quoi voit-on que la réaction étudiée est une réaction totale ?  
On introduit à l'instant initial  $n_i(Cu^{2+}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions cuivre II et  $n_i(HO^-) = 3,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions hydroxyde.
- 2) Donner la composition du système à l'état final.

### 2 – Transformation limitée ou non totale

- Une transformation chimique est limitée ou non totale si le réactif limitant n'est pas entièrement consommé.
- Elle est symbolisée par une double flèche  $\rightleftharpoons$  dans l'équation de réaction.
- L'avancement final est strictement inférieur à l'avancement maximal :  $x_f < x_{max}$ .
- Le mélange réactionnel à l'état final contient tous les réactifs et tous les produits.

Exercice 2 : Étudions la réaction :  $2 Fe^{3+}(aq) + 2 I^-(aq) \rightleftharpoons I_2(aq) + 2 Fe^{2+}(aq)$ .

- 1) La réaction étudiée est-elle une réaction totale ou une réaction limitée ?  
On introduit à l'instant initial  $n_i(Fe^{3+}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions fer III et  $n_i(I^-) = 3,0 \cdot 10^{-2}$  mol d'ions iodure. À la fin de la réaction la quantité de matière de diiode  $I_2$  est dosée par spectrophotométrie,  $n_f(I_2) = 0,6 \cdot 10^{-2}$  mol.
- 2) Donner la composition du système à l'état final.

### 3 – Notion d'équilibre dynamique

Dans le cas d'une **réaction limitée**, deux réactions opposées se produisent simultanément :

- Les réactifs réagissent pour former les produits : **sens direct**.
- Les produits réagissent pour former les réactifs : **sens indirect**.

L'état final est atteint lorsque les concentrations des espèces n'évoluent plus. Pour autant les deux réactions continuent de se produire. L'état d'équilibre chimique est qualifié **d'état d'équilibre dynamique**.

Exercice 3 : La réaction acide-base de l'acide éthanóïque  $CH_3-COOH$  avec l'eau est une réaction limitée.

- 1) Écrire l'équation de réaction.
- 2) Quelles sont les deux réactions opposées ? sens direct :

Sens indirect :

### 4 – Taux d'avancement final

Le **taux d'avancement final**  $\tau_f$  d'une transformation chimique est un nombre sans unité défini par :  $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}}$ .

- Pour une transformation totale :  $\tau_f = 1$ .
- Pour une transformation limitée :  $\tau_f < 1$ .

Exercice 4 : Calculer le taux d'avancement final  $\tau_f$  de la réaction traitée dans l'exercice 2.

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} =$$

La réaction est

## II – Évolution spontanée d'un système

### 1 – Quotient de réaction $Q_r$

On considère une réaction chimique en solution aqueuse régit par l'équation :  $aA(aq) + bB(aq) \rightarrow cC(aq) + dD(aq)$ .

a, b, c et d sont les coefficients stœchiométriques, A et B les réactifs et C et D les produits.

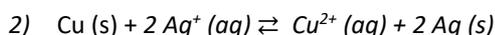
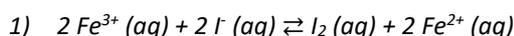
Le **quotient de réaction  $Q_r$**  est une grandeur **sans unité** définie par :

$$Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Dans cette expression, les concentrations sont exprimées en mol.L<sup>-1</sup>.

**Remarque :** Si le **solvant ou un solide** intervient dans l'équation de la réaction, sa contribution est remplacée par le **chiffre 1**.

**Exercice 5 :** Écrire le quotient de réaction des équations suivantes :



### 2 – Constante d'équilibre K

- À l'état d'équilibre, le quotient de réaction  $Q_{r,éq}$  associé à une équation de réaction atteint une valeur constante. Il est alors appelé **constante d'équilibre  $K = Q_{r,éq}$** .
- La constante d'équilibre  $K(T)$  est **indépendante de la composition initiale du système** mais **dépend de la température**.

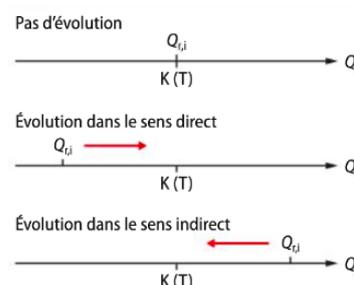
**Remarque :** On calculera la constante d'équilibre à l'aide de la relation :  $K = \frac{[C]_{éq}^c \times [D]_{éq}^d}{[A]_{éq}^a \times [B]_{éq}^b}$

A noter que la constante d'équilibre d'une réaction dans le sens indirect serait  $K' = \frac{1}{K}$

**Exercice 6 :** Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de l'exercice 2. Le volume de la solution est  $V = 1,0 L$ .

### 3 – Prédiction du sens d'évolution spontanée

- Une **transformation est spontanée** si elle s'effectue sans intervention extérieure.
- Hors équilibre, **tout système chimique évolue spontanément vers un état d'équilibre**.
- On peut **prévoir le sens d'évolution spontanée** du système chimique en comparant le quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$  à la constante d'équilibre K :
  - Si  $Q_{r,i} = K$  : le système n'évolue pas. Il est à l'équilibre.
  - Si  $Q_{r,i} < K$  : le système évolue dans le sens le **sens direct**.  
Le quotient de réaction augmentera jusqu'à atteindre la valeur de K.
  - Si  $Q_{r,i} > K$  : le système évolue dans le sens le **sens indirect**.  
Le quotient de réaction diminuera jusqu'à atteindre la valeur de K.



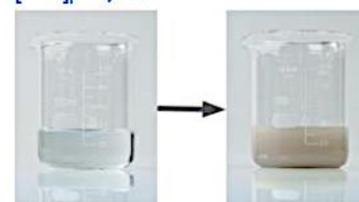
**Exercice 7 :**

On considère la réaction :  $Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$ , la constante d'équilibre à 25 °C vaut  $K = 3,2$ . L'état initial du système est noté ci-contre.

$$[Ag^{+}]_i = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{2+}]_i = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$[Fe^{3+}]_i = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$



- Calculer le quotient de réaction initial  $Q_{r,i}$ .
- Dire dans quel sens s'effectue la transformation.